

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-187636

(P2003-187636A)

(43) 公開日 平成15年7月4日(2003.7.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマート* (参考)
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 4 H 0 0 6
C 0 7 C 309/25		C 0 7 C 309/25	4 H 0 5 0
C 0 7 F 9/38		C 0 7 F 9/38	Z 5 G 3 0 1
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 5 H 0 2 6
8/10		8/10	
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 15 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-138210(P2002-138210)

(22) 出願日 平成14年5月14日(2002.5.14)

(31) 優先権主張番号 特願2001-313995(P2001-313995)

(32) 優先日 平成13年10月11日(2001.10.11)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002185  
ソニー株式会社  
東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 李 勇明  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 日隈 弘一郎  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100076059  
弁理士 逢坂 宏

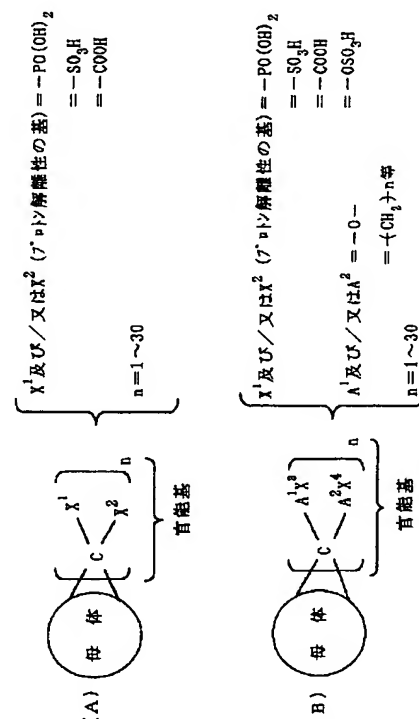
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導体及びその製造方法、並びに電気化学デバイス

## (57) 【要約】

【課題】 乾燥雰囲気中や室温を含む比較的広い温度領域でも使用することができ、しかもプロトン伝導率を大きく向上することが可能な新規なプロトン伝導体及びその製造方法、並びに電気化学デバイスを提供すること。

【解決手段】 フラーレン分子に、プロトン (H<sup>+</sup>) 解離性の基を有する官能基が結合し、前記官能基が、前記プロトン解離性の基を有すると共に、3員環又はそれ以上の環状構造を介して結合している、プロトン伝導体と、これを用いた電気化学デバイス。前記物質に、エステル基を有する官能基が3員環又はそれ以上の環状構造を介して結合されてなる誘導体を得、この誘導体を水酸化アルカリによって加水分解し、この加水分解物をイオン交換して前記プロトン解離性の基を形成する、プロトン伝導体の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスターと、線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる物質に、プロトン(H<sup>+</sup>)解離性の基を有する官能基が結合してなる誘導体であり、前記官能基が、前記プロトン解離性の基を有すると共に、前記物質に3員環又はそれ以上の環状構造を介して結合している、プロトン伝導体。

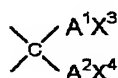
【請求項2】 フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスターと、線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる物質に、下記一般式(1)又は(2)で表される官能基が結合している、プロトン伝導体。

## 【化1】

一般式(1)：



一般式(2)：

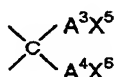


【但し、前記X<sup>1</sup>及び／又はX<sup>2</sup>、前記X<sup>3</sup>及び／又はX<sup>4</sup>は、プロトン解離性の基であり、互いに同一であっても異なってもよく、また前記A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、-O-、-R-、-O-R-、-R-O-、-O-R-O-、-R-O-R-（但し、前記Rは、C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>（xは1から20の整数、yは0から40の整数）で表されるアルキル部位である。）であり、互いに同一であっても異なってもよい。】

【請求項3】 フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスターと、線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる物質に、下記一般式(3)で表される官能基が結合している、プロトン伝導体。

## 【化2】

一般式(3)：



【但し、前記X<sup>5</sup>及び／又はX<sup>6</sup>は、プロトン解離性の基であり、互いに同一であっても異なってもよく、また前記A<sup>3</sup>及びA<sup>4</sup>は、-O-、-R'-、-O-R'-、-R'-O-、-O-R'-O-、-R'-O-R''-（但し、前記R'及びR''は、C<sub>x'</sub>F<sub>y'</sub>H<sub>z'</sub>（x'は1から20の整数、y'は1から40の整数、z'は0から39の整数）で表されるフッ化アルキル部位である。）であり、互いに同一であっても異なってもよい。】

【請求項4】 前記フラーレン分子が、球状炭素クラスター分子C<sub>m</sub>（m=36、60、70、76、78、80、82、84、86、88、90、92、94、96

等の球状分子を形成し得る自然数）である、請求項1～3のいずれか1項に記載したプロトン伝導体。

【請求項5】 前記官能基が1～30個導入されている、請求項1～3のいずれか1項に記載したプロトン伝導体。

【請求項6】 少なくとも一つの前記プロトン解離性の基が-PO(OH)<sub>2</sub>、-SO<sub>3</sub>H又は-COOHである、請求項1～3のいずれか1項に記載したプロトン伝導体。

【請求項7】 下記分子式(1)又は(2)で表される炭素材料を含んでいる、プロトン伝導体。

分子式(1)：C<sub>60</sub>=(C(PO(OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>分子式(2)：C<sub>60</sub>=(C(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>

（但し、前記分子式(1)及び(2)において、nは1～30である。）

【請求項8】 第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなり、当該プロトン伝導体が、フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスターと、線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる物質に、プロトン

(H<sup>+</sup>)解離性の基を有する官能基が結合し、前記官能基が、前記プロトン解離性の基を有すると共に、前記物質に3員環又はそれ以上の環状構造を介して結合している、電気化学デバイス。

【請求項9】 前記プロトン伝導体が、請求項2～7のいずれか1項に記載したプロトン伝導体である、請求項8に記載した電気化学デバイス。

【請求項10】 前記第1極に燃料が供給され、前記第2極に酸素が供給され、燃料電池として構成されている、請求項8に記載した電気化学デバイス。

【請求項11】 フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスターと、線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる物質に、プロトン(H<sup>+</sup>)解離性の基の前駆体としてのエステル基を有する官能基が3員環又はそれ以上の環状構造を介して結合してなる誘導体を得る工程と；この誘導体を水酸化アルカリによって加水分解する工程と；この加水分解物をイオン交換して前記プロトン解離性の基を形成する工程と；を有する、プロトン伝導体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プロトン伝導体及びその製造方法、並びに電気化学デバイスに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、その高効率性やクリーンであることなどの理由から、次世代の環境配慮型電気エネルギー発生装置として注目され、各方面で盛んに開発が進められている。

【0003】 燃料電池は、使用温度や使用条件がプロト

ン伝導体の性質に強く影響を与えるために、使われるプロトン伝導体の種類によって燃料電池自体を大別することができる。このように、使用するプロトン伝導体の特性が燃料電池性能に大きく影響することから、プロトン伝導体の性能向上が燃料電池の性能を向上する上で大きな鍵となる。

【0004】一般に、常温～100℃未満の温度範囲では、固体高分子フィルムからなるプロトン伝導性高分子膜が用いられている。具体的にはパーフルオロスルホン酸樹脂であるデュポン社製の商品名ナフィオン（Nafion）やゴア社のゴア膜などが代表的であり、その改良も進められている。或いは、これらのパーフルオロ系樹脂以外に、近年、学会や論文等で、炭化水素系の高分子伝導膜に関する報告もなされている。

【0005】また、比較的新しい無機金属酸化物プロトン伝導体として、 $H_3M_{12}PO_{40} \cdot 2.9H_2O$ （ $M=Mo, W$ ）や $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ など、多くの水和水を持つポリモリブデン酸類や酸化物も知られている。

【0006】これらの高分子材料や水化合物は、湿潤状態に置かれると、常温付近で高いプロトン伝導性を示す。即ち、パーフルオロスルホン酸樹脂を例にとると、そのスルホン酸基より電離したプロトンは、高分子マトリックス中に大量に取り込まれている水分と結合（水素結合）してプロトン化した水、つまりオキソニウムイオン（ $H_3O^+$ ）を生成し、このオキソニウムイオンの形態をとってプロトンが高分子マトリックス内をスムーズに移動することができるので、この種のマトリックス材料は常温下でもかなり高いプロトン伝導効果を発揮できる。

【0007】一方、最近になってこれらとは伝導機構の全く異なるプロトン伝導体も開発されている。即ち、Ybをドーブした $SrCeO_3$ などのペロブスカイト構造を有する複合金属酸化物は、水分を移動媒体としなくても、プロトン伝導性を有することが見出された。この複合金属酸化物においては、プロトンはペロブスカイト構造の骨格を形成している酸素イオン間を単独でチャネリングして伝導されると考えられている。

【0008】この場合、この伝導性のプロトンは初めから複合金属酸化物中に存在しているわけではない。ペロブスカイト構造が周囲の雰囲気ガス中に含まれている水蒸気と接触した際、その高温の水分子が、ドーブによりペロブスカイト構造中に形成されていた酸素欠陥部と反応し、この反応により初めてプロトンが発生するのだと考えられる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述したプロトン伝導体は下記の問題点が指摘されている。

【0010】まず、前記パーフルオロスルホン酸樹脂などのマトリックス材料は、プロトンの伝導性を高く維持するために、使用中、継続的に十分な湿潤状態に置かれ

ることが必要である。また、作動温度も、マトリックスに含まれる水分の凍結や沸騰を防ぐため、温度範囲が広くないという問題がある。

【0011】 $H_3M_{12}PO_{40} \cdot 2.9H_2O$ （ $M=Mo, W$ ）や $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ など無機金属酸化物プロトン伝導体の場合、意味のあるプロトンの伝導が行われるためには、含まれる構造水を維持するために湿度を高くしなければならず、また、 $SrCeO_3$ といったある種のペロブスカイト系酸化物においては、作動温度を500℃以上という高温に維持することが必要であり、また、湿度が低い状態では、プロトン伝導率が急に低下するという特徴をもつ。

【0012】このように、従来のプロトン伝導体は、湿分を補給したり、水蒸気を必要とするなど、雰囲気に対する依存性が高く、しかも作動温度が高過ぎるか又はその範囲が狭いという問題点があった。

【0013】従って、燃料電池等のシステムの構成には、加湿装置や各種の付随装置が要求され、装置の規模が大型化したり、システム構築のコスト上昇が避けられない。

【0014】本発明は、上述したような問題点を解決するためになされたものであって、その目的は、乾燥雰囲気中や室温を含む比較的広い温度領域でも使用することができ、しかもプロトン伝導率を大きく向上することが可能な新規なプロトン伝導体及びその製造方法、並びに電気化学デバイスを提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスターと、線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる物質に、プロトン（ $H^+$ ）解離性の基を有する官能基が結合してなる誘導体であり、前記官能基が、前記プロトン解離性の基を有すると共に、前記物質に3員環又はそれ以上の環状構造を介して結合している、プロトン伝導体に係るものである。

【0016】ここで、前記「プロトン（ $H^+$ ）解離性の基」とは、プロトンが電離により離脱し得る基を意味し、また「プロトンの解離」とは、電離によりプロトンが基から離れることを意味する。

【0017】本発明のプロトン伝導体によれば、前記フラーレン分子と、炭素を主成分とする前記クラスターと、前記線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる物質に、前記プロトン解離性の基を有する前記官能基が結合してなる誘導体であるので、雰囲気依存性が小さく、乾燥空気中や、高い温度領域を含む広い温度範囲においても、高いプロトン伝導性を示し、継続的に使用することができる。但し、水分が存在していても差支えない。

【0018】また、前記官能基が、前記プロトン解離性の基を有すると共に、前記物質に3員環又はそれ以上の

環状構造を介して結合しているの、耐熱性の向上を図ることができ、化学的安定性に優れている。

【0019】また、本発明は、フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスターと、線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる物質に、プロトン解離性の基の前駆体としてのエステル基を有する官能基が3員環又はそれ以上の環状構造を介して結合してなる誘導体を得る工程と；この誘導体を水酸化アルカリによって加水分解する工程と；この加水分解物をイオン交換して前記プロトン解離性の基を形成する工程と；を有する、プロトン伝導体の製造方法に係るものである。

【0020】本発明の製造方法によれば、上記したような優れた特性を有する本発明のプロトン伝導体を容易にかつ効率よく製造することができ、その製造に関わるコストも低減することができる。また、その多量合成も可能である。

【0021】さらに、本発明は、第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなり、当該プロトン伝導体が、フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスターと、線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる物質に、プロトン解離性の基を有する官能基が結合し、前記官能基が、前記プロトン解離性の基を有すると共に、前記物質に3員環又はそれ以上の環状構造を介して結合している、電気化学デバイスに係るものである。

【0022】本発明の電気化学デバイスによれば、前記第1極と前記第2極との間に挟持された前記プロトン伝導体が、上記したような優れた特性を有する本発明のプロトン伝導体としての前記誘導体からなるので、本発明のプロトン伝導体と同様の効果が奏せられ、また加湿装置等は不要となり、システムの小型化、簡素化を実現することができる。

【0023】また、本発明は、フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスターと、線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる物質に、下記一般式(1)又は(2)で表される官能基が結合している、プロトン伝導体に係るものである。

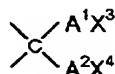
【0024】

【化3】

一般式(1)：



一般式(2)：



〔但し、前記 $\text{X}^1$ 及び／又は $\text{X}^2$ 、前記 $\text{X}^3$ 及び／又は $\text{X}^4$ は、プロトン解離性の基であり、互いに同一であっても異なってもよく、また前記 $\text{A}^1$ 及び $\text{A}^2$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{R}-$ 、 $-\text{O}-\text{R}-$ 、 $-\text{R}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{R}-\text{O}-$ 、 $-\text{R}-\text{O}-\text{R}-$ （但し、前記 $\text{R}$ は、 $\text{C}_x\text{H}_y$ （ $x$ は1から20の整数、 $y$ は0から40の整数）で表されるアルキル部位である。）であり、互いに同一であっても異なってもよい。〕

【0025】これによれば、図1(A)及び(B)に本発明のプロトン伝導体の模式図を示すように、前記官能基の導入対象となる母体に対して、前記一般式(1)又は(2)に示すような前記プロトン解離性の基を有する前記官能基が、前記3員環の環状構造を介して結合しているの、この環状構造が安定であると共に、その結合箇所が複数存在し、仮に結合が切れても生じたラジカルが再結合することができ、材料の化学的安定性が著しく向上しており、耐熱性に優れている。前記3員環の環状構造に限らず、それ以上の環状構造を介して結合していてもよく、この場合は、より一層の化学的安定性及び耐熱性の向上を図ることができることがある。

【0026】そして、前記一般式(1)、(2)において、少なくとも一つの前記プロトン解離性の基が $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 又は $-\text{COOH}$ であるのが好ましいが、前記一般式(2)においては、少なくとも一つの前記プロトン解離性の基が $-\text{OSO}_3\text{H}$ であってもよい。

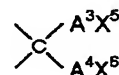
【0027】また、一つの前記母体に結合させることができる前記官能基の数は、合成する際の前記母体としての原料と、それに加えたその他の原料のモル比を調整することによって1から30までコントロール可能である。例えば、前記母体上のすべての二重結合に前記官能基を加えることも可能である。前記母体上の前記官能基の数が多ほどプロトンの数も増え、伝導度も増す。

【0028】また、本発明は、フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスターと、線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる物質に、下記一般式(3)で表される官能基が結合している、プロトン伝導体に係るものである。

【0029】

【化4】

一般式(3)：



〔但し、前記 $\text{X}^5$ 及び／又は $\text{X}^6$ は、プロトン解離性の基であり、互いに同一であっても異なってもよく、また前記 $\text{A}^3$ 及び $\text{A}^4$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{R}'-$ 、 $-\text{O}-\text{R}'-$ 、 $-\text{R}'-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{R}'-\text{O}-$ 、 $-\text{R}'-\text{O}-\text{R}''-$ （但し、前記 $\text{R}'$ 及び $\text{R}''$ は、 $\text{C}_{x'}\text{F}_{y'}\text{H}_{z'}$ （ $x'$ は1から20の整数、 $y'$ は1から40の整数、 $z'$ は0から39の整数）で表されるフッ化アルキル部位である。）であり、互いに同一であっても異なってもよい。〕

【0030】この場合も上述したと同様の理由で、材料の化学的安定性が著しく向上されており、耐熱性に優れ

ている。

【0031】そして、前記一般式(3)において、少なくとも一つの前記プロトン解離性が $-PO(OH)_2$ 、 $-SO_3H$ 又は $-COOH$ であることが好ましい。

【0032】前記プロトン解離性の基として、前記 $-PO(OH)_2$ を用いた場合、前記母体と結合している一つの前記官能基につき、解離できるプロトンの数が4つであるため、高いプロトン伝導率を得ることができ、また、より一層の化学的安定性の向上を図ることができる。また、前記 $-SO_3H$ を用いた場合、より高いプロトン解離性のため、より一層の高いプロトン伝導率を得ることができる。

【0033】さらに、本発明は、下記分子式(1)又は(2)で表される炭素材料を含んでいる、プロトン伝導体に係るものである。

分子式(1) :  $C_{60} = (C(PO(OH)_2)_2)_n$

分子式(2) :  $C_{60} = (C(SO_3H)_2)_n$

(但し、前記分子式(1)及び(2)において、 $n$ は1~30である。)

【0034】図2(A)は、前記分子式(1)の $C_{60} = (C(PO(OH)_2)_2)_n$  (但し、 $n=2$ とする。)による、本発明に基づくプロトン伝導体としての前記誘導体を表す模式図である。

【0035】図2(A)に示すように、前記官能基の導入対象となる母体としての、例えば前記フラーレン分子( $C_{60}$ )を構成する炭素原子に対して、前記官能基が、3員環の環状構造を介して結合されているので、材料の化学的安定性が著しく向上されており、耐熱性に優れている。また、前記プロトン解離性の基として、前記 $-PO(OH)_2$ を用いているので、前記フラーレン分子と結合している一つの前記官能基につき、解離できるプロトンの数が4つであるため、高いプロトン伝導率を得ることができる。

【0036】また、図2(A)に示す本発明に基づくプロトン伝導体の製造方法は、例えば、図2(B)の反応スキームで表すことができる。

【0037】まず、前記フラーレン分子(例えば、 $C_{60}$ )と、メチレンジホスホ酸テトラエチルとをヨウ素及び $NaI$ の存在下にて反応させ、前記フラーレン分子に、前記プロトン解離性の基の前駆体としてのエステル基を有する官能基が3員環の環状構造を介して結合されてなる誘導体を得ることができる。

【0038】次いで、この得られた誘導体を前記水酸化アルカリとしての、例えば水酸化ナトリウムを用いて加水分解し、この加水分解物をイオン交換することによって、前記フラーレン分子( $C_{60}$ )に、前記プロトン解離性の基としての前記 $-PO(OH)_2$ を有する前記官能基が3員環の環状構造を介して結合されてなる本発明に基づくプロトン伝導体を得ることができる。

【0039】本発明に基づく製造方法によれば、優れた

特性を有する本発明に基づくプロトン伝導体を容易にかつ効率よく製造することができ、その製造に関わるコストも低減することができる。また、その多量合成も可能である。

【0040】また、本発明のプロトン伝導体は、各種の電気化学デバイスに好適に使用できる。すなわち、第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなる基本的構造体において、そのプロトン伝導体に本発明に基づくプロトン伝導体を好ましく適用することができる。

【0041】更に具体的に言うと、前記第1極及び/又は前記第2極が、ガス電極である電気化学デバイスとか、前記第1極及び/又は前記第2極に活物質性電極を用いる電気化学デバイスなどに対し、本発明に基づくプロトン伝導体を好ましく適用することが可能である。

【0042】以下、本発明に基づくプロトン伝導体を、前記第1極に燃料が供給されかつ前記第2極に酸素が供給されてなる燃料電池に適用した例について説明する。

【0043】その燃料電池のプロトン伝導のメカニズムは図3の模式図に示すようになり、プロトン伝導部1は第1極(たとえば水素極)2と第2極(たとえば酸素極)3との間に挟持され、解離したプロトン( $H^+$ )は図面矢印方向に沿って第1極2側から第2極3側へと移動する。

【0044】図4には、本発明のプロトン伝導体を用いた燃料電池の一具体例を示す。この燃料電池は、触媒2a及び3aをそれぞれ密着又は分散させた互いに対向する、端子8及び9付きの負極(燃料極又は水素極)2及び正極(酸素極)3を有し、これらの両極間にプロトン伝導部1が挟着されている。使用時には、負極2側では導入口12から水素が供給され、排出口13(これは設けないこともある。)から排出される。燃料( $H_2$ )14が流路15を通過する間にプロトンを発生し、このプロトンはプロトン伝導部1で発生したプロトンとともに正極3側へ移動し、そこで導入口16から流路17に供給されて廃棄口18へ向かう酸素(空気)19と反応し、これにより所望の起電力が取り出される。

【0045】かかる構成の燃料電池は、プロトン伝導部1でプロトンが解離しつつ、負極2側から供給されるプロトンが正極3側へ移動するので、プロトンの伝導率が高い特徴がある。従って、加湿装置等是不必要となるので、システムの簡略化、軽量化を図ることができる。

【0046】前記官能基の導入対象となる前記母体としての前記フラーレン分子は、球状クラスター分子であれば特に限定しないが、通常は $C_{36}$ 、 $C_{60}$ (図5(A)参照)、 $C_{70}$ (図5(B)参照)、 $C_{76}$ 、 $C_{78}$ 、 $C_{80}$ 、 $C_{82}$ 、 $C_{84}$ 、 $C_{86}$ 、 $C_{88}$ 、 $C_{90}$ 、 $C_{92}$ 、 $C_{94}$ 、 $C_{96}$ などから選ばれるフラーレン分子の単体、若しくはこれらの2種類以上の混合物が好ましく用いられる。

【0047】これらのフラーレン分子は、1985年に

炭素のレーザアブレーションによるクラスタービームの質量分析スペクトル中に発見された (Kroto, H.W.; Heath, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R.F.; Smalley, R.E. Nature 1985. 318, 162.)。実際にその製造方法が確立されるのは更に 5 年後のことで、1990 年に炭素電極のアーカ放電法による製造法が見出され、それ以来、前記フラーレンは炭素系半導体材料等として注目されてきた。

【0048】例えば、前記フラーレン分子に前記官能基を前記 3 員環又はそれ以上の環状構造を介して結合させてなる前記誘導体を、多数凝集させた時、それがバルクとして示すプロトン伝導性は、分子内に元々含まれる大量の前記プロトン解離性の基に由来するプロトンが移動に直接関わるため、低湿度雰囲気下においても、継続的に使用することができる。

【0049】また、前記フラーレン分子は特に求電子性の性質を持ち、このことが酸性度の高い前記プロトン解離性の基において、水素イオンの電離の促進に大きく寄与していると考えられ、優れたプロトン伝導性を示す。また、一つのフラーレン分子中にかなり多くの前記官能基を前記 3 員環又はそれ以上の環状構造を介して結合させることができるため、伝導に関与するプロトンの、伝導体の単位体積あたりの数密度が非常に多くなるので、実質的な伝導率を発現する。

【0050】本発明に基づくプロトン伝導体としての前記誘導体は、その殆どが、前記フラーレン分子の炭素原子で構成されているため、重量が軽く、変質もし難く、また汚染物質も含まれていない。前記フラーレン分子の製造コストも急激に低下しつつある。資源的、環境的、経済的にみて、前記フラーレン分子は他のどの材料にもまして、理想に近い炭素系材料であると考えられている。

【0051】そして、得られる前記フラーレン誘導体を塗布や圧延法若しくはその他の膜化法により膜状に形成して、本発明に基づく電気化学デバイスの前記プロトン伝導体に利用することができる。

【0052】前記プロトン伝導体を実質的に前記フラーレン誘導体のみからなるか、或いは結合剤によって結着されていてもよい。さらに、複数の前記フラーレン誘導体が直接に又は間接的に結合し、ポリマーを形成していてもよい。

【0053】前記プロトン伝導体が、実質的に前記フラーレン誘導体のみからなる場合、前記フラーレン誘導体を加圧成形してなる膜状のプロトン伝導体として用いることができる。結合剤によって決着されている前記フラーレン誘導体を、プロトン伝導体として用いる場合、前記結合剤によって強度の十分なプロトン伝導体を形成できる。

【0054】前記結合剤として使用可能な高分子材料としては、公知の成膜性を有するポリマーの 1 種又は 2 種

以上が用いられる。このような構成のプロトン伝導体も、前記フラーレン誘導体のみからなるプロトン伝導体と同様のプロトン伝導性を発揮することができる。

【0055】しかも、フラーレン誘導体単独の場合と違って高分子材料に由来する成膜性が付与されており、フラーレン誘導体の粉末圧縮成形品に比べ、強度が大きく、かつガス透過防止能を有する柔軟なプロトン伝導性薄膜（厚みは通常 300  $\mu\text{m}$  以下）として用いることができる。

【0056】なお、前記高分子材料としては、プロトンの伝導性をできるだけ阻害（フラーレン誘導体との反応による）せず、成膜性を有するものなら、特に限定はしない。通常は電子伝導性をもたず、良好な安定性を有するものが用いられ、その具体例を挙げると、ポリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール等があり、これらは次に述べる理由からも、好ましい高分子材料である。

【0057】まず、ポリテトラフルオロエチレンが好ましいのは、他の高分子材料に比べ、少量の配合量で強度のより大きな薄膜を容易に成膜できるからである。この場合の配合量は、3 重量%以下、好ましくは 0.5 ~ 1.5 重量%と少量ですみ、薄膜の厚みは通常、100  $\mu\text{m}$  から 1  $\mu\text{m}$  までと薄くできる。

【0058】また、ポリフッ化ビニリデンやポリビニルアルコールが好ましいのは、選りすぐれたガス透過防止能を有するプロトン伝導性薄膜が得られるからである。この場合の配合量は 5 ~ 15 重量%の範囲とするのがよい。

【0059】ポリフルオロエチレンにせよ、ポリフッ化ビニリデンやポリビニルアルコールにせよ、それらの配合量が上述したそれぞれの範囲の下限値を下回ると、成膜強度が十分にとれないといった問題点が生じることがある。

【0060】本実施の形態の各フラーレン誘導体が結合剤によって決着されてなるプロトン伝導体の薄膜を得るには、加圧成形や押出し成形をはじめ、公知の成膜法を用いればよい。

【0061】本発明に基づく電気化学デバイスは、大気中で良好に機能することができるため、前記燃料電池として機能するときの圧力、温度、湿度等の調整を行わなくても、効率的に電気化学エネルギーを取り出すことができる。

【0062】また、例えば、前記フラーレン分子を構成する炭素原子に前記官能基を、前記 3 員環又はそれ以上の環状構造を介して結合させてなる前記誘導体を前記プロトン伝導体の構成材料として使用するので、 $\text{H}_3\text{O}^+$  イオン伝導体であるナフィオンを用いた場合と違い、加湿装置等がなくても、低湿度状態の大気中においても機能する。

【0063】即ち、低湿度状態の大気中にて電気化学エ



エネルギーを取り出すことができるので、定常運転までに時間をかけず、前記燃料電池として機能する時の初動作を早くすることができる。なお、例えば加湿装置を設け、水分を存在させて同様に前記燃料電池として機能させてもよいが、本発明はこれを要件とするものではない。

【0064】また、 $H_3O^+$ イオン伝導体であるナフィオンを用いた場合、電気化学エネルギーを発生させる際に生成する水に加え、移動による水も正極に存在するため、除湿装置を必要とするのに対して、本実施の形態は、水素ガスを負極側に供給して電気分解し、これによって生成したプロトン、本発明に基づくプロトン伝導体を通して正極へ移動させ、ここで酸素と反応させ、電気化学エネルギーを取り出すことができるので、除湿装置等がなくても、電気化学エネルギーの発生を可能とする。

【0065】従って、本発明に基づく電気化学デバイスは、よりコンパクトで汎用性の高い装置である。

【0066】また、本発明においては、前記フラーレン分子を母体とする前記誘導体に代えて、例えば炭素系電極のアーキ放電法によりカーボン粉末からなるクラスターを得、このカーボン粉末に前記官能基を前記3員環又はそれ以上の環状構造を介して結合させてなるクラスター誘導体を用いることができる。

【0067】ここで、前記クラスターとは通常は、数個から数百個の原子が結合又は凝集して形成されている集合体のことであり、この凝集（集合）体によってプロトン伝導性能が向上すると同時に、化学的性質を保持して膜強度が十分となり、層を形成し易い。また、このクラスターは炭素を主成分とするものであって、炭素原子が、炭素-炭素間結合の種類は問わず数個から数百個結合して形成されている集合体のことである。ただし、必ずしも100%炭素クラスターのみで構成されているとは限らず、他原子の混在もあり得る。このような場合も含めて、炭素原子が多数を占める集合体を炭素クラスターと呼ぶこととする。

【0068】この本発明に基づくプロトン伝導体は、母体としての前記炭素クラスターに前記官能基を前記3員環又はそれ以上の環状構造を介して結合させたものを主成分とするので、乾燥状態でもプロトンが解離し易く、プロトン伝導性を始め、前記したフラーレン誘導体からなるプロトン伝導体と類似した効果を奏することができる。しかも、前記炭素クラスターの範ちゅうには後述するように多種類の炭素質が含まれるので、炭素質原料の選択幅が広いという効果も奏することができる。

【0069】この場合、母体として前記炭素クラスターを用いるのは、良好なプロトン伝導性を付与するためには、大量の前記プロトン解離性の基を有する前記官能基を結合させることが必要であり、これは炭素クラスターによって可能になるからである。しかし、そうすると、

固体状のプロトン伝導体の酸性度が著しく大きくなるが、炭素クラスターは外の通常の炭素質と違って酸化劣化し難く、耐久性に優れており、構成原子間が密に結合し合っているために、酸性度が大きであっても原子間の結合がくずれることはなく（即ち、化学的に変化しにくい）、膜構造を維持することができる。

【0070】このような構成のプロトン伝導体も、乾燥状態でも高いプロトン伝導性を発揮することができ、図6～図9に示すような各種のものが、プロトン伝導体の原料としての選択の幅が広いものである。

【0071】まず、図6に示すものは、炭素原子が多数個集合してなる、球体又は長球、又はこれらに類似する閉じた面構造を有する種々の炭素クラスターである（但し、分子状のフラーレンも併せて示す）。それに対して、それらの球構造の一部が欠損した炭素クラスターを図7に種々示す。この場合は、構造中に開放端を有する点が特徴的であり、このような構造体は、アーキ放電によるフラーレンの製造過程で副生成物として数多く見られるものである。炭素クラスターの大部分の炭素原子がSP3結合していると、図8に示すようなダイヤモンドの構造を持つ種々のクラスターとなる。

【0072】大部分の炭素原子がSP2結合しているクラスターは、グラファイトの平面構造を持つか、あるいはフラーレンやナノチューブの全体又は一部の構造を有する。このうち、グラファイトの構造を有するものは、クラスターに電子伝導性を持つものが多いため、プロトン伝導体の母体としては好ましくない。

【0073】それに対し、フラーレンやナノチューブのSP2結合は、一部にSP3結合の要素を含んでいるため、電子伝導性をもたないものが多く、プロトン伝導体の母体として好ましい。

【0074】図9は、クラスター同士が結合した場合を種々示すものであり、このような構造体でも、本発明に適用できる。

【0075】この炭素クラスター誘導体はそのまま、バインダーなしで膜状やペレットなどの形状に加圧成形することができる。本発明において、母体である炭素クラスターは長軸の長さが100nm以下のもの、とくに100Å以下のものが好ましく、それに導入する前記基の数は2以上が望ましい。

【0076】さらに前記炭素クラスターとして、籠状構造体（前記フラーレン分子など）又は少なくとも一部に開放端をもつ構造体が好ましい。このような欠陥構造のフラーレンは、前記フラーレン分子の反応性をもつと同時に、加えて欠陥部すなわち開放部は更に高い反応性を持つ。したがって、前記プロトン解離性の基を有する前記官能基の導入が促進され、より高い官能基導入率が得られ、高いプロトン伝導性が得られる。また、前記フラーレン分子に比べて大量に合成することが可能となり、非常に安価に生産できる。

【0077】他方、本発明のプロトン伝導体の母体として、筒状又は線状炭素の構造体を用いることが好ましい。前記筒状炭素の構造体としては、チューブ状、例えばカーボンナノチューブであることが好ましい。また、前記線状炭素の構造体としては、ファイバー状の形状、例えばカーボンファイバーであることが好ましい。

【0078】前記カーボンナノチューブ又は前記カーボンファイバーは、構造上電子を放出し易く、表面積を非常に大きくすることができるので、一層プロトン伝搬効率の向上を図ることができる。

【0079】ここで好適に使用可能な前記カーボンナノチューブ又は前記カーボンファイバーは、アーク放電法又は化学的気相成長法（熱CVD法）により製造することが可能である。

【0080】アーク放電法では、例えばFeS、Ni、Co等の金属触媒を用い、アーク放電チャンバーを用いてHe雰囲気下（例えば150 Torr）で合成し、アーク放電でチャンバー内壁に布状に付着させることにより、例えば前記カーボンナノチューブを得ることができる。ここで、前記触媒を共存させた場合は、径の細い前記カーボンナノチューブを得ることができ、無触媒の条件下でアーク放電を行った場合は、径の太い多層からなる前記カーボンナノチューブを得ることができる。

【0081】上記のように例えば無触媒の条件下でアーク放電を行うことによって生成することができる、図10(A)の斜視図及び同図(B)の一部断面図に示するような多層カーボンナノチューブのグラフェン構造（円筒状構造）は、欠陥のない高品質なカーボンナノチューブであり、これは電子放出材料として非常に高性能であることが知られている。

【0082】上記のようにして、アーク放電法により得られたカーボンナノチューブに前記プロトン解離性の基を有する前記官能基を、前記3員環又はそれ以上の環状構造を介して結合させて得られる前記誘導体も、乾燥状態でもプロトン伝導性に優れている。

【0083】化学的気相成長法は、遷移金属微粒子とアセチレン、ベンゼン、エチレン等の炭化水素やCOとを反応させることにより、前記カーボンナノチューブ又は前記カーボンファイバーを合成する手法である。遷移金属基板又はコート基板を炭化水素やCOガスと反応させることによって、前記基板上に前記カーボンナノチューブ又は前記カーボンファイバーを堆積させる。

【0084】例えば、700℃で加熱されたアルミナチューブ内にNi基板を配置して、トルエン/H<sub>2</sub>ガス（例えば100 sccm）と反応させることにより、図10(C)の斜視図に示するような構造を有する前記カーボンファイバーを合成することが可能である。

【0085】ここで、前記カーボンナノチューブのアスペクト比が1:1000~1:10であることが好ましく、また前記カーボンファイバーのアスペクト比が1:

5000~1:10であることが好ましい。また、前記筒状又は線状炭素の構造体の径が0.001~0.5 μmであることが好ましく、長さは1~5 μmであることが好ましい。

【0086】

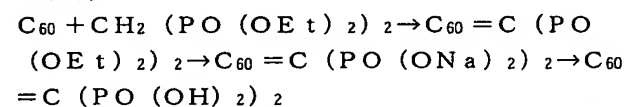
【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。

【0087】実施例1

<リン酸系フラーレン誘導体(C<sub>60</sub>=C(PO(OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)の合成>まず、リン酸系フラーレン誘導体の前駆体C<sub>60</sub>=C(PO(OEt)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>の合成は文献(Cheng, F.; Yang, X.; Zhu, H.; and Song, Y. "Tetrahedron Letters 41(2000) page 3947-3950")を参考にして行った。1g(1.39mmol)のC<sub>60</sub>を600ml脱水トルエンに溶解した後、353mg(1.39mmol)ヨウ素と2gNaIを加え、攪拌しながら0.338ml(1.39mmol)のメチレンジホスホ酸テトラエチル(tetraethyl methylene diphosphonate)を加えた。アルゴンガス雰囲気下、室温で24時間攪拌した後、ろ過し、沈殿物を多量のCHCl<sub>3</sub>で洗浄した。得られた溶液をロータリ・エバポレータで乾燥した後、多量のアルコールで洗浄した。この洗浄した沈殿物を乾燥したところ、リン酸系フラーレン誘導体の前駆体C<sub>60</sub>=C(PO(OEt)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>が得られた。

【0088】次いで、上記に得られたリン酸系フラーレン誘導体の前駆体C<sub>60</sub>=C(PO(OEt)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を1g秤取り、50mlの1M NaOH溶液中60℃で1時間から30時間攪拌し、加水分解した。得られた溶液をプロトンイオン交換したところ、リン酸系フラーレン誘導体C<sub>60</sub>=C(PO(OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>が得られた。

【0089】上記した合成反応は次のように表すことができる。



【0090】前記母体としての、一つのフラーレン籠に結合させることができる前記官能基の数は、合成する際のフラーレン原料と、それに加えたその他の原料のモル比を調整することによって1から30までコントロール可能である。例えば、フラーレン分子上のすべての二重結合に前記官能基を加えることも可能である。フラーレン分子上の前記官能基の数が多いほどプロトンの数も増え、伝導度も増す。

【0091】上記に得られたリン酸系フラーレン誘導体C<sub>60</sub>=C(PO(OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>のFT-IR測定の結果を図11に示す。図11に示すように、3440cm<sup>-1</sup>と1650cm<sup>-1</sup>の強いピークは、水のO-Hの伸縮振動によるピークと思われる。また、1723cm<sup>-1</sup>でのピークは、試料がNaOH中で加水分解する際に、-OH基が直接C<sub>60</sub>と結合した際のピークと思われる。さら



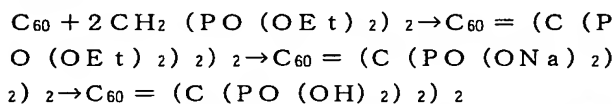
に、 $1210\text{ cm}^{-1}$ と $1042\text{ cm}^{-1}$ での強いシャープなピークは、 $\text{P}=\text{O}$ と $\text{P}-\text{O}$ によるピークと思われる。

#### 【0092】実施例2

<リン酸系フラーレン誘導体 ( $\text{C}_{60} = (\text{C}(\text{PO}(\text{OH})_2)_2)_2$ ) の合成>まず、 $1\text{ g}$  ( $1.39\text{ mmol}$ ) の $\text{C}_{60}$ を $600\text{ ml}$ 脱水トルエンに溶解した後、 $706\text{ mg}$  ( $2.78\text{ mmol}$ ) ヨウ素と $4\text{ g NaI}$ を加え、攪拌をしながら $0.676\text{ ml}$  ( $2.78\text{ mmol}$ ) のメチレンジホスホ酸テトラエチル (tetraethyl methylene diphosphonate) を加えた。アルゴンガス雰囲気中、室温 $\sim 50^\circ\text{C}$ で $24\sim 72$ 時間攪拌した後、ろ過し、沈殿物を多量の $\text{CHCl}_3$ で洗浄した。得られた溶液をロータリ・エバポレータで乾燥した後、さらに多量のアルコールで洗浄した。この洗浄した沈殿物を乾燥したところ、リン酸系フラーレン誘導体の前駆体 $\text{C}_{60} = (\text{C}(\text{PO}(\text{OEt})_2)_2)_2$ が得られた。

【0093】次いで、上記に得られたリン酸系フラーレン誘導体の前駆体 $\text{C}_{60} = (\text{C}(\text{PO}(\text{OEt})_2)_2)_2$ を $1\text{ g}$ を秤取り、 $50\text{ ml}$ の $1\text{ M NaOH}$ 溶液中 $100^\circ\text{C}$ で1時間から30時間攪拌し、加水分解した。得られた溶液をプロトンイオン交換したところ、リン酸系フラーレン誘導体 $\text{C}_{60} = (\text{C}(\text{PO}(\text{OH})_2)_2)_2$ が得られた。

【0094】上記した合成反応は次のように表すことができる。



【0095】上記に得られたリン酸系フラーレン誘導体 $\text{C}_{60} = (\text{C}(\text{PO}(\text{OH})_2)_2)_2$ のFT-IR測定の結果は、実施例1で得られた図11に示すメインなピークと殆ど同じであった。

#### 【0096】実施例3

<実施例1と2のリン酸系フラーレン誘導体の熱分析>実施例1及び2で得られたリン酸系フラーレン誘導体の熱安定性を調べるために、TG-DTA及びRGA (Residual gas analyzer) の分析を行った。

【0097】TG測定：実施例1で得られたリン酸系フラーレン誘導体 $\text{C}_{60} > \text{C} < (\text{PO}(\text{OH})_2)_2$  ( $\text{C}_{60}$ と $>\text{C} < (\text{PO}(\text{OH})_2)_2$ の比率が $1:1$ ) について、TG-DTA測定を行った。測定は、乾燥空気の雰囲気中で、昇温速度を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、結果を図12に示す。図12より明らかなように、重量減少はおおよそ三段階であり、室温から約 $300^\circ\text{C}$ での重量減少は水によるものである。約 $300^\circ\text{C}$ から $400^\circ\text{C}$ の重量減少は試料の分解と判断している。最後の重量減少はフラーレンの分解と判断する。

【0098】RGAの測定：RGAの測定は試料が分解して、放出したガスの測定である。なお、測定は真空中で行い、昇温速度は $2^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、結果を図13に

示す。図13の一番上の細い線は水の分圧である。 $\text{CO}_2$ と $\text{CO}$ の検出は $200^\circ\text{C}$ からであった。また、 $300^\circ\text{C}$ 付近では $\text{CO}$ のピークが得られた。

【0099】図12及び図13より明らかなように、TGとRGA結果によって、実施例1で得られたリン酸系フラーレン誘導体 $\text{C}_{60} > \text{C} < (\text{PO}(\text{OH})_2)_2$ の耐熱性は $200^\circ\text{C}$ 以上であった。 $200^\circ\text{C}$ から試料を徐々に分解し始め、 $300^\circ\text{C}$ でピークに達したと考えられる。

#### 【0100】実施例4

<実施例1と2のリン酸系フラーレン誘導体のペレットの作製>実施例1と2で得られた各リン酸系フラーレン誘導体の粉末を直径 $4\text{ mm}$ の円形のペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。両リン酸系フラーレン誘導体は、成形性が優れているため、バインダー樹脂など使用せずに容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが $300\text{ }\mu\text{m}$ であり、これを実施例1と2のペレットとする。

#### 【0101】実施例5

<実施例1と2のリン酸系フラーレン誘導体のペレットのプロトン伝導率の測定>実施例4にて作製した実施例1及び2のペレットの両面を金板で挟み、これに交流電圧 $0.1\text{ V}$ を印加した。周波数を $7\text{ MHz}$ から $1\text{ Hz}$ で交流複素インピーダンスを測定した。なお、測定は加湿せずに大気中で行った。インピーダンス測定に関し、実施例1及び2のペレットからなるプロトン伝導体のプロトン伝導部1は、電気的には、図14に示すような等価回路を構成しており、抵抗5と容量4の並列回路で表されるプロトン伝導部1も含めて、第1極2と第2極3との間にそれぞれ容量4と抵抗5とを形成している。また、容量4はプロトンが移動するときの遅延効果(高周波のときの位相遅れ)を表し、抵抗5はプロトンの動き易さのパラメータを表す。

【0102】ここで、測定インピーダンス $Z$ は、 $Z = \text{Re}(Z) + i \cdot \text{Im}(Z)$ で表され、前記等価回路で示されるプロトン伝導部の周波数依存性を調べた。

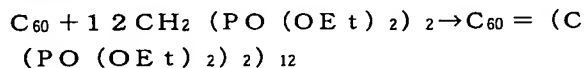
【0103】コールコールプロット(図15)から得られた交流抵抗から計算して得られたプロトン伝導率は、実施例1のリン酸系フラーレン誘導体のペレットは $1.8 \times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$ であった。実施例2のリン酸系フラーレン誘導体のペレットは $8.4 \times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$ であった。ここで、実施例2のリン酸系フラーレン誘導体のペレットの伝導率のほうが高いのは、前記母体としてのフラーレン分子に結合された前記官能基の数が多く、これにより、より多くのプロトンをもつためと考えられる。

#### 【0104】実施例6

<リン酸系フラーレン誘導体の前駆体 ( $\text{C}_{60} = (\text{C}(\text{PO}(\text{OEt})_2)_2)_n$ ) の合成> $1\text{ g}$  ( $1.39\text{ mmol}$ ) の $\text{C}_{60}$ を $600\text{ ml}$ 脱水トルエンに溶解した後、 $8.82\text{ g}$  ( $34.75\text{ mmol}$ ) ヨウ素と $10\text{ g Na}$

Iを加え、攪拌をしながら過剰量 8.45 ml (34.75 mmol) のメチレンジホスホ酸テトラエチル (tetraethyl methylene diphosphonate) を加えた。アルゴンガスの雰囲気中、室温～50℃で24～72時間攪拌した後、ろ過し、沈殿物を多量のCHCl<sub>3</sub>で洗浄した。得られた溶液をロータリ・エバポレータで乾燥した後、さらに多量のアルコールで洗浄した。この洗浄した沈殿物を乾燥したところ、リン酸系フラーレン誘導体の前駆体C<sub>60</sub> = (C(PO(OEt)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>n</sub> が得られた。この得られたC<sub>60</sub> = (C(PO(OEt)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>n</sub> についてMALDI-TOF-MSで測定した結果、nは最大9であった。

【0105】上記した合成反応は次のように表すことができる。



【0106】なお、前記母体としての、例えばフラーレン分子(例えば、C<sub>60</sub>)に結合させることができる前記官能基の数は、合成する際の前記母体としての原料と、それに加えたその他の原料のモル比を調整することによって1から30までコントロール可能である。例えば、前記母体上のすべての二重結合に前記官能基を加えることも可能である。前記母体上の前記官能基の数が多いほどプロトンの数も増え、伝導度も増す。

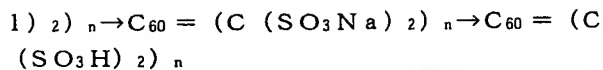
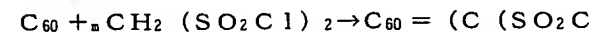
#### 【0107】実施例7

<スルホン酸系フラーレン誘導体(C<sub>60</sub> = (C(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>)の合成(1)>まず、1g(1.39 mmol)のC<sub>60</sub>を400 ml脱水トルエンに溶解した後、3.53 g(13.9 mmol)ヨウ素と5 g NaIを加えた。攪拌をしながら過剰量2.96 g(13.9 mmol)のメタンジスルホン酸ジクロライド(methane disulfonic acid chloride: CH<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>)を加えた。アルゴンガスの雰囲気中、室温で24時間から96時間攪拌した。未反応の不純物を多量のトルエン、ジエチルエーテル及びヘキサンで洗浄したところ、スルホン酸系フラーレン誘導体の前駆体C<sub>60</sub> = (C(SO<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>)<sub>n</sub> が得られた。

【0108】次いで、上記に得られたスルホン酸系フラーレン誘導体の前駆体C<sub>60</sub> = (C(SO<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>を1g秤取り、100 mlの1M NaOH溶液中室温で1時間から30時間攪拌し、加水分解した。得られた溶液をプロトンイオン交換したところ、スルホン酸系フラーレン誘導体C<sub>60</sub> = (C(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>)<sub>n</sub> が得られた。

【0109】ここで、上記に得られたスルホン酸系フラーレン誘導体C<sub>60</sub> = (C(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>について、MALDI-TOF-MSで測定し、また元素分析した結果、nは4から6であった。

【0110】上記した合成反応は次のように表すことができる。



【0111】上記に得られたスルホン酸系フラーレン誘導体C<sub>60</sub> = (C(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>についてFT-IRを測定した結果を図16に示す。図16より明らかなように、3436 cm<sup>-1</sup>と1635 cm<sup>-1</sup>の強いピークは、水のO-Hによるピークと思われる。また、1720 cm<sup>-1</sup>の強いピークは、試料がNaOH中で加水分解する際に、-OH基が直接C<sub>60</sub>と結合したためのピークと思われる。さらに、1232 cm<sup>-1</sup>と1026 cm<sup>-1</sup>の強いピークは、それぞれS=OとS-Oによるピークと思われる。

【0112】<実施例7のスルホン酸系フラーレン誘導体のペレットの作製及びプロトン伝導率の測定>実施例7のスルホン酸系フラーレン誘導体のペレットを実施例4と同様の方法を用いて作製したところ、直径は4 mm、厚みは1.12 mmであった。この作製したペレットの両面を金板で挟み、これに交流電圧0.1 Vを印加した。周波数を7 MHzから1 Hzで交流複数インピーダンスを測定した。なお、測定は加湿せずに大気中で行った。

【0113】図17はコールコールプロットである。図17に示すように、直線となるコールコールプロットは試料のプロトン伝導度が高いことによる典型的なプロットである。インピーダンス実数部の交点の値は試料の交流抵抗である。この値から算出したプロトン伝導率は5.6 × 10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup>であった。ここで、実施例1と実施例2のリン酸系フラーレン誘導体のペレットより伝導率が高いのは、前記母体としてのフラーレン分子に結合された前記官能基の数が多く、これにより、より多くのプロトンをもつためと考えられる。

#### 【0114】実施例8

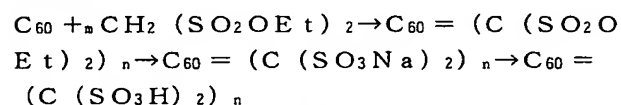
<スルホン酸系フラーレン誘導体(C<sub>60</sub> = (C(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>)の合成(2)>まず、1g(1.39 mmol)のC<sub>60</sub>を400 ml脱水トルエンに溶解した後、3.53 g(13.9 mmol)ヨウ素と5 g NaIを加えた。攪拌をしながら過剰量3.22 g(13.9 mmol)のメタンジスルホン酸ジエチルエステル(methane disulfonic acid diethyl ester: CH<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>OEt)<sub>2</sub>)を加えた。アルゴンガスの雰囲気中、室温で24時間から96時間攪拌した。未反応の不純物を多量のトルエン、ジエチルエーテル及びヘキサンで洗浄したところ、スルホン酸系フラーレン誘導体の前駆体C<sub>60</sub> = (C(SO<sub>2</sub>OEt)<sub>2</sub>)<sub>n</sub> が得られた。

【0115】次いで、上記に得られたスルホン酸系フラーレン誘導体の前駆体C<sub>60</sub> = (C(SO<sub>2</sub>OEt)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>を1g秤取り、100 mlの1M NaOH溶液中室温又は50℃で1時間から30時間攪拌し、加水分解した。得られた溶液をプロトンイオン交換したところ、スルホン酸系フラーレン誘導体C<sub>60</sub> = (C(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>

$n$  が得られた。

【0116】ここで、上記に得られたスルホン酸系フラーレン誘導体  $C_{60} = (C(SO_3H)_2)_n$  について、MALDI-TOF-MSで測定し、また元素分析した結果、 $n$  は4から6であった。

【0117】上記した合成反応は次のように表すことができる。



【0118】ここで、この試料についてFT-IRを測定したところ、実施例7の図16と殆ど同じ結果が得られた。また、実施例7と同様にしてペレットを作製し、プロトン伝導率を測定したところ、実施例7とほぼ同じ値が得られた。

【0119】

【発明の作用効果】本発明のプロトン伝導体によれば、前記フラーレン分子と、炭素を主成分とする前記クラスターと、前記線状又は筒状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる物質に、前記プロトン解離性の基を有する前記官能基が結合してなる誘導体であるので、雰囲気依存性が小さく、乾燥空気中や高い温度範囲においても、高いプロトン伝導性を示し、継続的に使用することができる。

【0120】また、前記官能基が、前記プロトン解離性の基を有すると共に、前記物質に3員環又はそれ以上の環状構造を介して結合されているので、耐熱性の向上を図ることができ、化学的安定性に優れている。

【0121】本発明のプロトン伝導体の製造方法によれば、上記したような優れた特性を有する本発明のプロトン伝導体を容易にかつ効率よく製造することができ、その製造に関わるコストも低減することができる。また、その多量合成も可能である。

【0122】本発明の電気化学デバイスによれば、第1極と第2極との間に挟持されたプロトン伝導体が、上記したような優れた特性を有するプロトン伝導体としての前記誘導体からなるので、本発明のプロトン伝導体と同様の効果が奏せられ、また加湿装置等は不要となり、システムの小型化、簡素化を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態によるプロトン伝導体の模式図である。

【図2】同、プロトン伝導体の模式図及びその製造方法の一例の反応スキームである。

【図3】同、燃料電池のプロトン伝導のメカニズムを示す模式図である。

【図4】同、燃料電池の一例を示す概略断面図である。

【図5】同、プロトン伝導体において母体となるフラーレン分子を示す模式図である。

【図6】同、プロトン伝導体において母体となるカーボンクラスターの種々の例を示す模式図である。

【図7】同、カーボンクラスターの他の例（部分フラーレン構造）を示す模式図である。

【図8】同、カーボンクラスターの他の例（ダイヤモンド構造）を示す模式図である。

【図9】同、カーボンクラスターの更に他の例（クラスター同士が結合しているもの）を示す模式図である。

【図10】同、プロトン伝導体の母体となるカーボンナノチューブ及びカーボンファイバーの概略図である。

【図11】本発明の実施例による、FT-IR測定結果を示すグラフである。

【図12】同、TG-DTA測定結果を示すグラフである。

【図13】同、RGA測定結果を示すグラフである。

【図14】同、等価回路を示す図である。

【図15】同、リン酸系フラーレン誘導体凝集ペレットの複素インピーダンスの測定結果を示す図である。

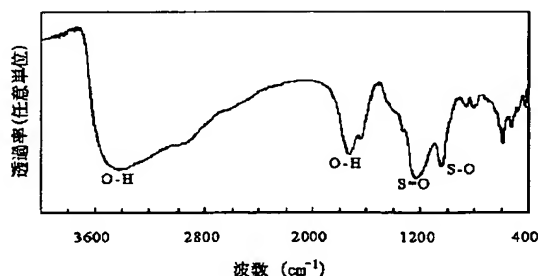
【図16】同、FT-IR測定結果を示すグラフである。

【図17】同、スルホン酸系フラーレン誘導体凝集ペレットの複素インピーダンスの測定結果を示す図である。

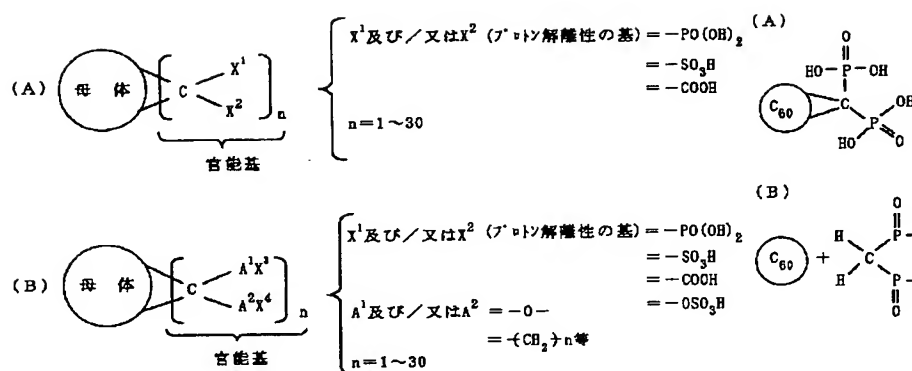
【符号の説明】

1…プロトン伝導部、2…第1極、負極、2a…触媒、3…第2極、正極、3a…触媒、4…容量、5…抵抗、8、9…端子、12…導入口（水素用）、13…排出口（水素用）、14…燃料（ $H_2$ ）、15…流路（水素用）、16…導入口（酸素用）、17…流路（酸素用）、18…廃棄口（酸素用）、19…酸素（空気）

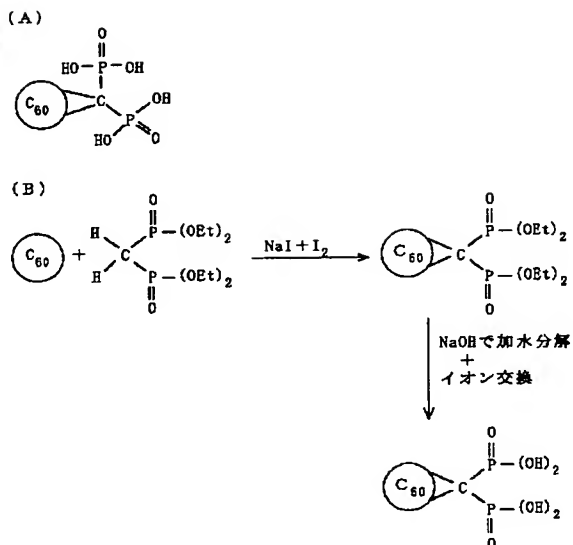
【図16】



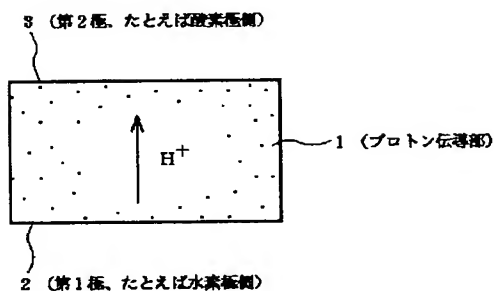
【図1】



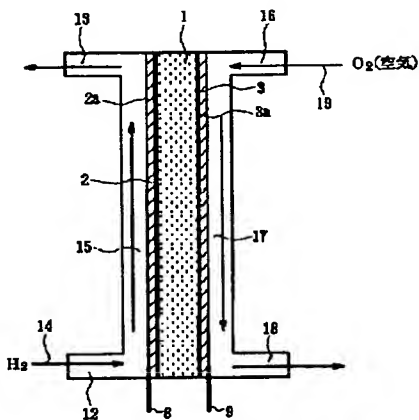
【図2】



【図3】

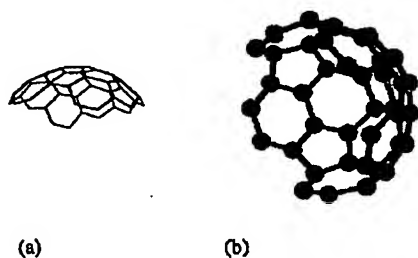


【図4】



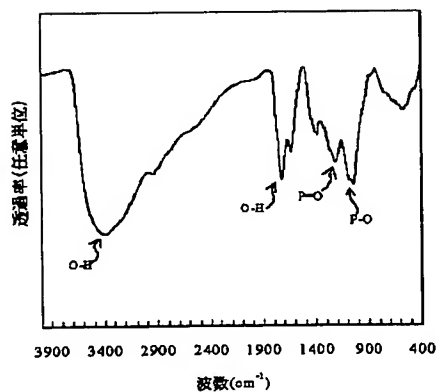
【図7】

カーボンクラスターの例：部分フラーレン構造のもの

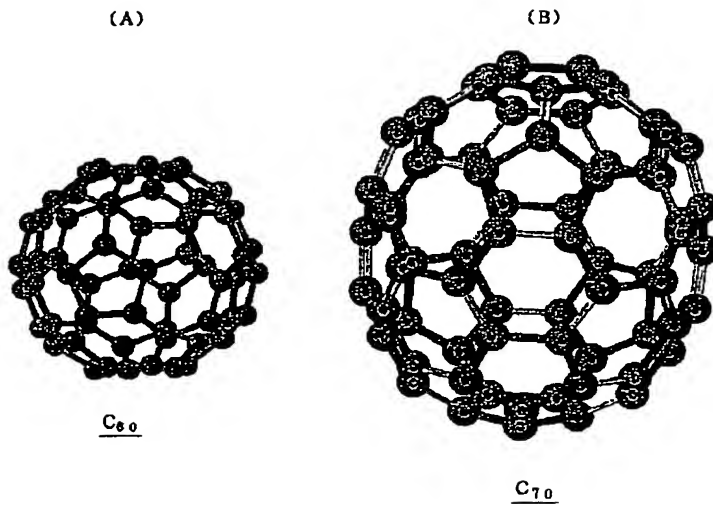


注) 黒くつぶした部分は5員環  
又は7員環を示す。

【図11】

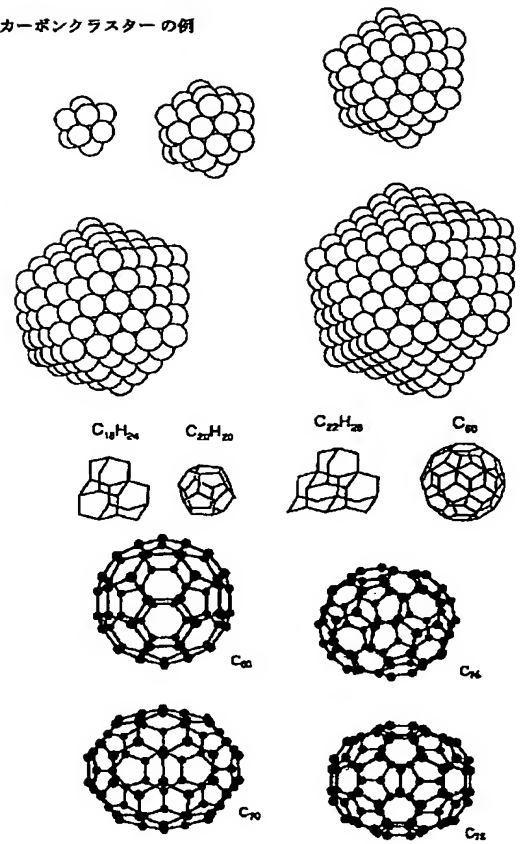


【図 5】



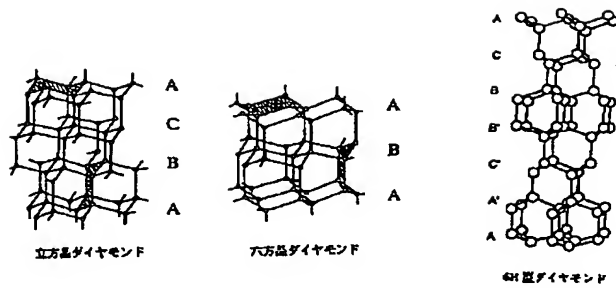
【図 6】

カーボンクラスターの例

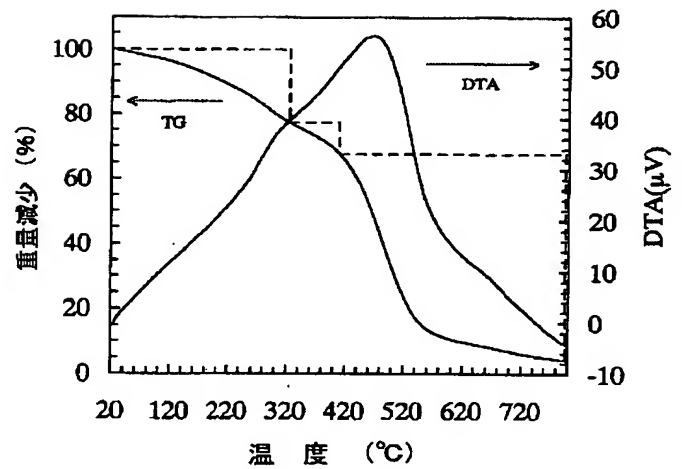


【図 8】

カーボンクラスターの例：ダイヤモンド構造のもの

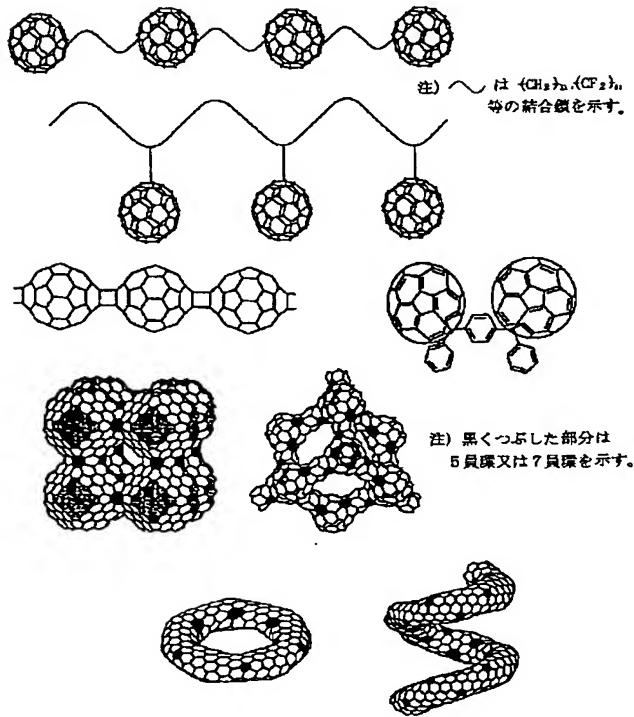


【図 12】

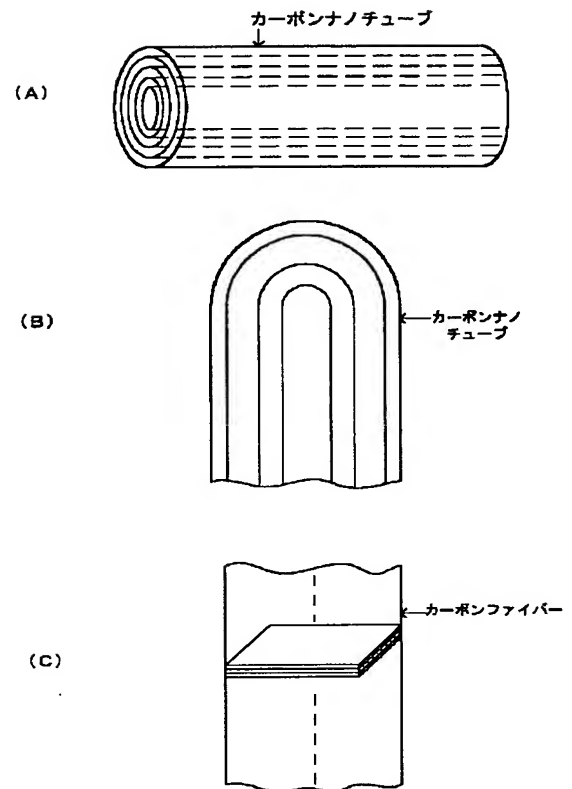


【図9】

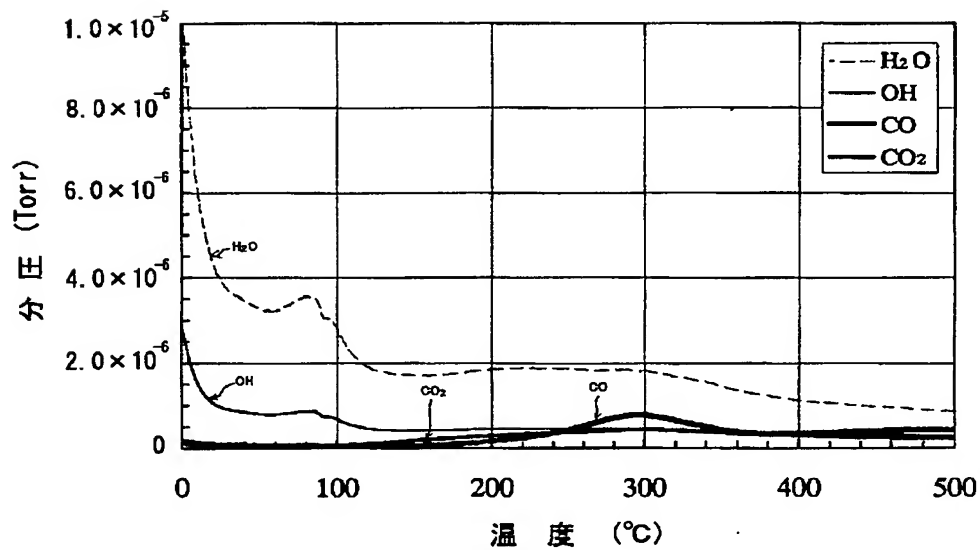
カーボンクラスターの例：クラスター同士が結合したもの



【図10】

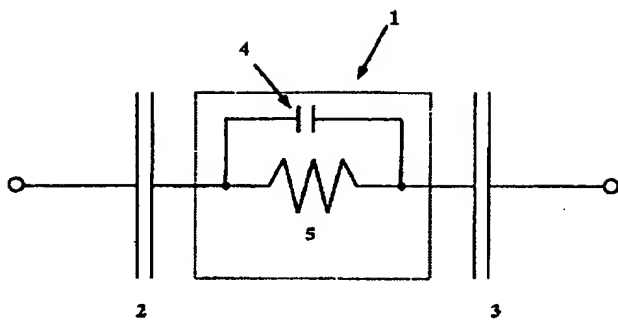


【図13】

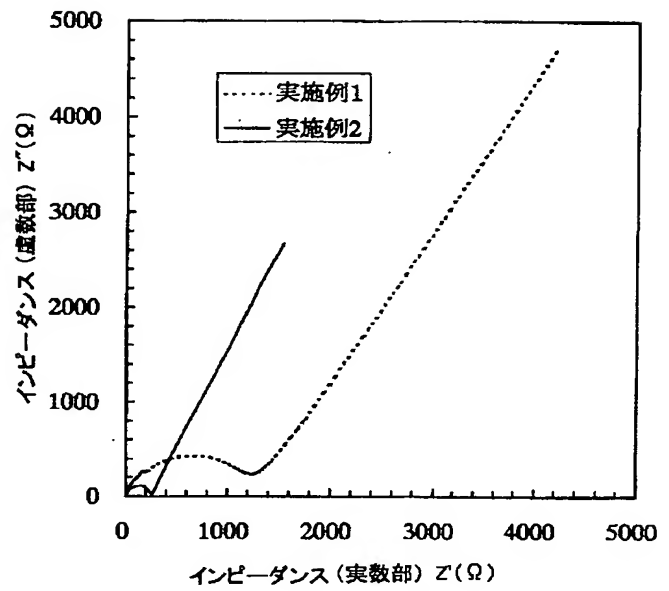




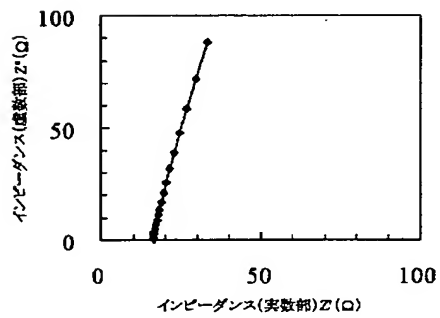
【図14】



【図15】



【図17】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA01 AB91  
 4H050 AA01 AB91  
 5G301 CA30 CD01  
 5H026 AA06 BB10 EE05

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**